

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117904

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 10/48

(21)Application number : 2000-307513

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.10.2000

(72)Inventor : AOSHIMA NORIYUKI

SOGA IWAO

HASHIMOTO KIICHI

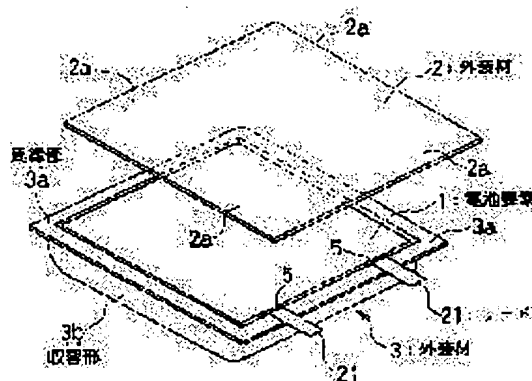
KAWAI TOMOHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent leakage of corrosive gas or poisonous gas at battery overcharging and breakage of used apparatuses due to bulging of the battery, and positively and efficiently improving safety of the battery against overcharging of the battery by suppressing the bulging of the battery when it is overcharged.

SOLUTION: This flat lithium secondary battery with a cell element having a positive electrode and a negative electrode sealed by an exterior package material is characterized by that gas does not leak to the outside on the basis of the following overcharge test, and the thickness A of the battery right after the test is $\leq 200\%$ of the thickness of the battery before the test. In the overcharge test, a battery with a cell voltage at 3 V is charged for 200 minutes at a current of 1.8 C with an upper limit voltage of 10 V. The value of 1 C is a current value for discharging in one hour the capacity obtained by charging the battery at a constant voltage of 4.2 V from a cell voltage of 2.7 V until a current value is zero.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-117904
(P2002-117904A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 1
2/02		2/02	K 5 H 0 2 9
10/48		10/48	P 5 H 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-307513(P2000-307513)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 曾我 巖

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

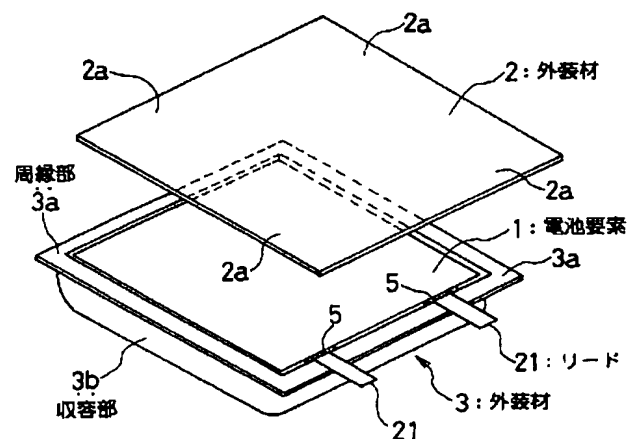
(57) 【要約】

【目的】 過充電時の電池の膨れを抑制させることにより、電池の過充電時の腐食性ガスや有毒性ガスの漏洩ならびに電池の膨れによる使用機器の破損を防止すると共に確実に且つ有効に電池の過充電に対する安全性を向上させた電池を提供する

【解決手段】 正極及び負極を有する電池要素が外装材によって密閉された平板状のリチウム二次電池において、下記過充電試験によって電池外へガスが漏洩することなく、該試験直後の電池の厚み (A) が試験前の電池の厚みの200%以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

過充電試験

電池電圧が3Vにある電池を、上限電圧を10Vとした範囲で、1.8Cの電流で200分間充電し続ける。ただし、1Cは、電池電圧2.7Vから4.2V定電圧で電流値が0になるまで充電して得られた容量を1時間で放電するための電流値である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極及び負極を有する電池要素が外装材によって密閉されたリチウム二次電池において、下記過充電試験によって電池外へガスが漏洩することなく、該試験直後の電池の厚み (A) が試験前の電池の厚みの 200% 以下であることを特徴とするリチウム二次電池。
過充電試験

電池電圧が 3 V にある電池を、上限電圧を 10 V とした範囲で、1.8 C の電流で 200 分間充電し続ける。ただし、1 C は、電池電圧 2.7 V から 4.2 V 定電圧で電流値が 0 になるまで充電して得られた容量を 1 時間で放電するための電流値である。

【請求項 2】 過充電試験直後の電池要素の総厚み

(B) が試験前の電池要素の総厚みの 200% 以下である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 過充電試験直後の電池の厚み (A) と電池要素の総厚み (B) との差が 2 mm 以下である請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 平板状の単位電池要素が厚さ方向に複数個積層されて電池要素を構成すると共に、各単位電池要素の正極の一部及び負極の一部が、単位電池要素間相互で束ねられて正極端子部及び負極端子部を構成してなり、前記正極端子部及び／又は前記負極端子部近傍の電池要素側面が、絶縁材料で被覆されてなる請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 絶縁材料が、正極端子部から負極端子部に亘る電池要素側面全体を被覆してなる請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 フィルム状の外装材によって、その周縁部同士が接合されてなる接合片部と電池要素を被包している被包部とが形成されてなり、少なくとも一部の前記接合片部が前記被包部に沿うように折曲されてなる請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 接合片部が被包部に固定されてなる請求項 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 外装材の厚みが 0.2 mm 以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 電池の厚みが 2 mm 以上である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 電池の容量が 100 mAh 以上である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】 外装材が合成樹脂層と金属層とが積層されたラミネートフィルムよりなる請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】 電解質が、非流動性電解質を有する請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】 電解質が、LiPF₆ を含有してなる

請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】 正極が、コバルト酸リチウム及び／又はニッケル酸リチウムを含む請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関し、詳しくは、平板形状を有するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年開発されてきている高エネルギー密度のリチウム二次電池は、そのエネルギー密度の高さ故に、電池の誤用や使用機器の故障等による発火、発煙等の危険性が高まっている。このような背景から、近年、リチウム二次電池そのものに安全性機能を付与した電池設計技術の開発が盛んに進められている。即ち、リチウム二次電池の安全性の確保は、より高エネルギー密度化された現在の電池設計において、必要不可欠な課題の一つとなっている。

【0003】 電池の安全性確保の中では、特に過充電に対する安全性確保が重要な課題の一つである。これは、リチウム二次電池を充電する際に何らかの原因で所定以上の電気が流れると電池が過充電状態となり、リチウムデンドライトの析出等によって内部短絡等が起こり、電池温度の上昇を伴って電池の発煙、発火等の事故に繋がる危険性が極めて高いためである。

【0004】 一般に、リチウム二次電池は、過充電状態になると、先ず電解液等の分解によりガスの発生が起こる。ガス発生が生じると、電池の破裂、漏液等に繋がるばかりでなく、この状態が続くことによって最終的に電池温度が上昇し、発煙、発火等の事故に繋がることさえもある。そのような観点から、これまでに過充電に対する種々の防止方法が提案されてきた。

【0005】 過充電防止策の具体的方法としては、電池の温度上昇によるセパレータの融解を利用したシャットダウンによる方法、電池外部に付属させた電子回路による制御方法、過充電時の電解液等の分解によって発生するガスを利用した安全弁による機械的電流遮断方法等が知られている。しかしながら、セパレータによるシャットダウン方法は、過充電時の暴走反応が急激であるため、過充電保護として十分に機能させるのが困難なのが実情である。

【0006】 また、電子回路による制御方法や安全弁による機械的電流遮断方法は、電池の設計上電子回路や安全弁等の制御装置を搭載できない等設計上の制約があり、また、電池のコストが高くなる欠点がある。さらに、たとえこれらの制御装置が搭載できたとしても、回路の誤作動や充電器の誤用等による危険性や特に高電流充電等により急激な過充電暴走反応により電池遮断が遅

3

れる危険性も考え併せると、必ずしもこれだけで十分な過充電保護策とは言えない。

【0007】このような状況下、上記の過充電防止策の中では、近年、電池そのものに安全性機能を付与させようとする電池設計の流れから、有機物を電解液中に添加して過充電時の化学反応を利用する方法が注目され、そのための種々の添加剤が提案されている。有機物添加剤を使用した過充電防止策の基本的な概念は、満充電時の正極電位より貴な電位に酸化電位を有する有機化合物を電解液に添加することにより、過充電状態で正極電位が上昇した際に有機添加剤の酸化反応を引き起こして過充電時の電池内暴走反応を抑制しようとするものである。

【0008】従来提案されている方法は、添加剤の酸化生成物の物性により2つの方法に分類できる。1つ目の方法は、有機添加剤の酸化体が電解液に可溶で且つ酸化還元反応の可逆性が良いような有機添加剤を使用し、過充電状態で正負極間を添加剤が往復して過充電電流を消費する方法（レドックスシャトル法）である。一方、2つ目の方法は、過充電状態で添加剤の酸化重合による正極上の被膜の形成により電流遮断が起これると共にその際に生成する発生ガスを利用して確実に電池の安全弁を作動させる方法である（芳香族化合物酸化重合法）。後者の方法は、機械的電流遮断による方法と有機物添加剤の過充電時の重合反応による方法の組み合わせによる過充電防止法と言える。前者の方法は、特開平7-302614号公報、特開平9-17447号公報、特開平9-50822号公報、特開平9-231976号公報等に記載され、後者の方法は、特開平9-106835号公報、特開平9-171840号公報、特開平9-232001号公報等に記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来のレドックスシャトル法や芳香族化合物酸化重合法は、低電流の過充電に対しては発火、発煙等の弊害を防止する十分な機能を有する場合もあるが、一般に、高電流の過充電においては暴走反応が急激になるため、添加剤の化学反応による制御が間に合わず、過充電保護として機能しないことが多い。

【0010】例えば、レドックスシャトル法では、添加剤の酸化体の安定性が低く、特に過充電のような電池温度が上昇する場合に、添加剤が劣化してしまい、実際の過充電時にその防止機能を失う可能性がある。さらに、この方法では、過充電時のガス発生を抑制できない場合が多く、過充電時の電池の圧迫等による腐食ガスや有毒ガスの漏洩や電池の膨れによる使用装置の破損等の弊害が依然残されている。

【0011】一方、芳香族化合物酸化重合法は、実際の作用機構としては、前記の安全弁による過充電制御と併用して、重合反応の際に生成する発生ガスを用いて確実に電池の安全弁を作動させることにあるとされている。

4

即ち、この方法も、前記の機械的電流遮断装置との併用で初めて有効な方法であるため、前記の設計上の制約があるばかりでなく、過充電時に積極的にガスを発生させるため、これらの発生ガスによる使用機器の腐食や有機ガス等の有毒ガスの漏洩等の欠点が残されている。

【0012】即ち、電池そのものに安全性機能を付与せようとする電池設計においては、従来、必ずガス発生という問題があり、その結果、電池の膨れという問題が生じる。特に、平板型の電池においては、厚さ方向に電池は膨れやすいため、ガス発生による問題は一層深刻である。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、過充電時の電池の膨れを抑制させることにより、電池の過充電時の腐食性ガスや有毒性ガスの漏洩ならびに電池の膨れによる使用機器の破損を防止すると共に確実に且つ有効に電池の過充電に対する安全性を向上させた電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、過充電時の電池内暴走反応のトリガーは初期の電池の膨れにあり、これを最小限に食い止めるとその後の大量のガス発生を抑制することができ、電池の膨れによる使用機器の破損ならびに電池からの腐食性ガス、有毒性ガスの漏洩を防止できるばかりでなく電池温度上昇による電池の発煙、発火もまた防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】即ち、本発明の要旨は、下記に存する。

(1) 正極及び負極を有する電池要素が外装材によって密閉されたリチウム二次電池において、下記過充電試験によって電池外へガスが漏洩することなく、該試験直後の電池の厚み(A)が試験前の電池の厚みの200%以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

過充電試験

電池電圧が3Vにある電池を、上限電圧を10Vとした範囲で、1.8Cの電流で200分間充電し続ける。ただし、1Cは、電池電圧2.7Vから4.2V定電圧で電流値が0になるまで充電して得られた容量を1時間で放電するための電流値である。

【0015】(2) 過充電試験直後の電池要素の総厚み(B)が試験前の電池要素の総厚みの200%以下である(1)に記載のリチウム二次電池。

(3) 過充電試験直後の電池の厚み(A)と電池要素の総厚み(B)との差が2mm以下である(1)または(2)に記載のリチウム二次電池。

(4) 平板状の単位電池要素が厚さ方向に複数個積層されて電池要素を構成すると共に、各単位電池要素の正極の一部及び負極の一部が、単位電池要素間相互で束ねられて正極端子部及び負極端子部を構成してなり、前記正極端子部及び／又は前記負極端子部近傍の電池要素側面が、絶縁材料で被覆されてなる(1)乃至(3)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【0016】(5) 絶縁材料が、正極端子部から負極端子部に亘る電池要素側面全体を被覆してなる(4)に記載のリチウム二次電池。

(6) フィルム状の外装材によって、その周縁部同士が接合されてなる接合片部と電池要素を被包している被包部とが形成されてなり、少なくとも一部の前記接合片部が前記被包部に沿うように折曲されてなる(1)乃至(5)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【0017】(7) 接合片部が被包部に固定されてなる(6)に記載のリチウム二次電池。

(8) 外装材の厚みが0.2mm以下である(1)乃至(7)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(9) 電池の厚みが2mm以上である(1)乃至(8)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【0018】(10) 電池の容量が100mAh以上である(1)乃至(9)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(11) 外装材が合成樹脂層と金属層とが積層されたラミネートフィルムよりなる(1)乃至(10)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(12) 電解質が、非流動性電解質を有する(1)乃至(11)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【0019】(13) 電解質が、 LiPF_6 を含有してなる(1)乃至(12)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(14) 正極が、コバルト酸リチウム及び／又はニッケル酸リチウムを含む(1)乃至(13)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、過充電試験の結果電池外へガスが漏洩することなく、且つ該試験直後の電池の厚み(A; 外装材の厚さや電池要素の厚さ、膨れによって生じることのある空隙による厚さを含む電池全体の厚さ)が試験前の電池の厚みの200%以下、好ましくは190%以下である。ここで、過充電試験は、電池電圧が3Vにある電池を、上限電圧を10Vとした範囲で、1.8Cの電流で200分間充電し続ける。ただし、1Cは、電池電圧2.7Vから4.2V定電圧で電流値が0になるまで充電して得られた容量(以下単に「電池容量」と称することがある)を1時間で放電するための電流値であり、従って、1.8Cは1Cの電流値の1.8倍の電流値となる。このような電池を用いれば、電池の過充電時の腐食性ガスや有毒性ガスの漏洩ならびに電池の膨れによる使用機器の破損を防止すると共に確実に且つ有効に電池の過充電に対する安全性を向上させた本質安全機能を有する電池が実現できる。また、このような、上記過充電試験による膨れが小さいリチウム二次電池は、より過酷な過充電条件下に晒した場合でもより安全であるという利点がある。

【0021】ただし、上記過充電試験で全く膨れのない

リチウム二次電池を得るのも現実的ではないので、通常、該試験直後の電池の厚み(A)は、試験前の電池の厚みの101%以上、好ましくは110%以上、さらに好ましくは120%以上である。このようなリチウム二次電池を得るためには、過充電時の初期のガス発生を抑制することが肝要である。換言すれば、前記過充電試験後の電池要素の膨れは、ガス発生そのものに由来する空隙の増加によるのではなく、電池要素そのものの膨れに由来させるのが肝要である。この点において、本発明のリチウム二次電池は、前記過充電試験後の電池要素の総厚み(B)を試験前の好ましくは200%以下、さらに好ましくは190%以下とする。ただし、この場合も、上記過充電試験で全く膨れのないリチウム二次電池を得るのも現実的ではないので、通常、該試験直後の電池要素の厚み(B)は、試験前の電池要素の厚みの101%以上、好ましくは110%以上、さらに好ましくは120%以上である。

【0022】前記過充電試験前のリチウム二次電池全体の厚さは、通常5mm以下、好ましくは4.5mm以下、さらに好ましくは4mm以下である。このような薄型のリチウム二次電池に対して本発明の効果は特に大きい。ただし、あまりに薄い電池は、容量が小さすぎたり、製造が困難だったりすると共に、過充電による問題そのものが相対的に大きくないので、通常0.5mm以上、好ましくは1mm以上、さらに好ましくは2mm以上である。

【0023】また、前記のように、前記過充電試験後の電池要素の膨れは、ガス発生そのものに由来する空隙の増加によるのではなく、電池要素そのものの膨れに由来させるのが肝要であるので、上記過充電試験終了後の電池全体の厚みと電池要素の総厚みとの差は、好ましくは1.5mm以下、さらに好ましくは1.2mm以下、さらに好ましくは1mm以下、最も好ましくは0.5mm以下とする。ただし、上記差が極端に小さいリチウム二次電池が現実的に得難いばかりでなく、外装材の厚みが存在するので、通常は0.01mm以上、好ましくは0.05mm以上とする。

【0024】電池容量は、そのものがあまり大きくない場合には、過充電による問題そのものが緩和されるので、本発明においては、100mAh以上、特に200mAh以上とするのが効果が顕著である。ただし、あまり容量が大きい電池は現実的に得難いので、通常200mAh以下とする。電池要素を収納する外装材は、形状可変性を有するものが好ましい。その結果、種々の形状の電池を作成しやすいばかりでなく、真空状態で外装材を封止した場合に、電池要素の電極間の貼り合わせを強化する機能を付与することができ、その結果、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。外装材の厚さは、薄ければ薄いほど電池の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が大きくなるので好ましいば

かりでなく、強度そのものが相対的に低いので本発明の効果が特に顕著となる。外装材の厚みは通常 0.2 mm 以下、好ましくは 0.15 mm 以下である。ただし、あまりに薄いのは強度不足が顕著になり、水分等も透過しやすくなるので、通常 0.01 mm 以上、好ましくは 0.02 mm 以上である。

【0025】外装材の材料としては、アルミニウム、ニッケルメッキした鉄、銅等の金属、合成樹脂等を用いることができる。好ましくは、金属と合成樹脂とが積層されたラミネートフィルムが用いられる。このラミネートフィルムを用いることにより、ケース部材の薄膜化・軽量化が可能となり、電池全体としての容量を向上させることができる。

【0026】ラミネートフィルムとしては、図 12

(A) に示すように、金属層 40 と合成樹脂層 41 が積層されたものを使用することができる。この金属層 40 は水分の浸入の防止あるいは形状保持性を維持させるもので、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の単体金属やステンレス、ハステロイ等の合金又は酸化アルミニウム等の金属酸化物でもよい。特に加工性の優れたアルミニウムが好ましい。

【0027】金属層 40 の形成は、金属箔、金属蒸着膜、金属スパッター等を用いて行うことができる。合成樹脂層 41 は、ケース部材の保護あるいは電解質による侵蝕を防止したり、金属層と電池要素等との接触を防止したり、あるいは金属層の保護のために用いられるもので、本発明において合成樹脂は、弾性率、引張伸び率は制限されるものではない。従って本発明における合成樹脂は一般にエラストマーと称されるものも含むものとする。

【0028】合成樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイが使われる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されているものも含んでいる。また、ラミネートフィルムは、図 12 (B) に示すように金属層 40 の外側面に外側保護層として機能するための合成樹脂層 41 を設けると共に、内側面に電解質による腐蝕や金属層と電池要素との接触を防止したり金属層を保護するための内側保護層として機能する合成樹脂層 42 を積層した三層構造体とすることができる。

【0029】この場合、外側保護層に使用する樹脂は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等耐薬品性や機械的強度に優れた樹脂が望ましい。内側保護層としては、耐薬品性の合成樹脂が用いられ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を用いることができる。

【0030】また、複合材は図 13 に示すように金属層

40 と保護層形成用合成樹脂層 41、耐蝕層形成用合成樹脂層 42 間にそれぞれ接着材層 43 を設けることもできる。さらにまた、ケース部材同士を接着するために、複合材の最内面に溶着可能なポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる接着層を設けることもできる。これらの金属、合成樹脂あるいは複合材を用いてケースが形成される。ケースの成形はフィルム状体の周囲を融着して形成してもよく、シート状体を真空成形、圧空成形、プレス成形等によって絞り成形してもよい。また、合成樹脂を射出成形することによって成形することもできる。射出成形による場合は、金属層はスパッタリング等によって形成されるのが通常である。

【0031】外装材に凹部よりなる収容部を設けるには絞り加工等によって行うことができる。外装材は、加工が容易である点でフィルム状のものを使用するのが好ましい。前記過充電試験に対してふくれの少ないリチウム二次電池を得るためには、過充電の初期に電池が膨らもうとするのを抑えるような手段を設けることが肝要である。

【0032】即ち、過充電時の電池の膨れは、主に、電極の歪み、電極（活物質）の膨張ならびに過充電時の電解液等の分解反応によるガス発生に起因する。これらの中で、過充電時の電極の歪み及び電池内でのガス発生は、理由は未だ詳らかではないが、過充電時に電極間に圧迫を加えると抑制できる。本発明では、電池の膨れを防止する具体的な手法として、過充電時に電極間に圧迫を加える手法を用いることが好ましい。ここで、この電極間への荷重は、通常の使用範囲では、電池の短絡等の弊害に繋がるため、過充電状態時にのみ強く電極間に圧迫が加わる方法が好ましい。通常、過充電時においては、電極の厚みは特に正極からのリチウムイオンの脱ドーブが終了する充電深度付近から顕著に増加する。このような具体的な方法としては、例えば、電池要素を収納する外装材を、膨れを抑制するように強固に貼り合わせたり、特に膨れやすい、電流を取り出す部分近傍の電池要素の部分を固着したりする方法を挙げることができる。特に、前者の方法は、過充電時の外装材の変形を極力抑制することにより電極の膨張が最も著しい過充電状態時のみ電極が強く圧迫することができるので好ましい。

【0033】また、熱収縮性高分子材料で外装材を被包する方法、高強度の外装材を使用する方法等も挙げられる。さらに、これらの方法と、公知の過充電防止剤を使用した過充電防止策とを組み合わせることができる。その結果、過充電に対する安全性をより向上させることができる。

【0034】例えば、有機添加剤としては、分子量が 500 以下であり満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有する、 π 電子軌道を有する有機化合物（特開平 7-302614 号公報）や；ハロゲン原

子及びメトキシ基を有する芳香族化合物（特開平 9-17447 号公報）；満充電時の電圧以上の電池電圧で重合する芳香族化合物（特開平 9-106835 号公報及び特開平 9-171840 号公報）；及び、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンから選ばれた少なくとも一種の芳香族炭化水素（特開平 9-231976 号公報及び特開平 9-232001 号公報）等を挙げることができる。

【0035】好ましくは、過充電防止剤として、満充電時の正極電位より貴で且つ使用する電解液の酸化電位より卑な電位に酸化電位を有する有機化合物を電池中に存在させる。このような有機化合物としては、具体的には、置換アニソール類、アルキルベンゼン類、ジフェニルアルカン類、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、置換芳香族環を有するエステル類等が挙げられる。これらの中では、過充電時の酸化反応でガスが発生しない化合物が好適に用いられる。過充電時にガスが発生する化合物を用いる場合は、その発生量が極少量となる量のようにその存在量を制御するのが好ましい。

【0036】以下、正極と負極と非流動性電解質とを有する平板状の単位電池要素を厚さ方向に複数個積層してなる電池要素を、フィルム状の外装材によって密閉収納されたリチウム二次電池を例として、リチウム二次電池の具体的構成をさらに詳細に説明する。図 1 は実施の形態に係る電池の分解斜視図、図 2 はこの電池の要部の断面図、図 3 は電池要素の概略的な斜視図、図 4 は電池の斜視図である。

【0037】この電池は、電池要素 1 を外装材 3 の凹部に收容した後、電池要素 1 の端子部（タブ 4a, 4b）付近にエポキシ樹脂やアクリル樹脂等の絶縁材料 5 を注入し、その後外装材 2 を外装材 3 に被せ、真空封止により外装材 2、3 の周縁部 2a、3a を接合したものである。図 1 の通り、外装材 2 は平板状である。外装材 3 は方形箱状の凹部よりなる收容部 3b と、この收容部 3b の 4 周縁からフランジ状に外方に張り出す周縁部 3a とを有した浅い無蓋箱状のものである。

【0038】図 3 の通り、電池要素 1 は、複数の単位電池要素を厚さ方向に積層したものである。この単位電池要素からは、タブ 4a 又は 4b が引き出されている。正極からの各タブ 4a 同士は束ねられて（即ち、相互に重ね合わされ）、正極リード 21 が接合されて正極端子部が形成されている。負極からのタブ 4b 同士も束ねられ、負極リード 21 が接合されて負極端子部が形成されている。

【0039】外装材 3 の收容部 3b 内に電池要素 1 が收容され、絶縁材料 5 がタブ 4a、4b 近傍に注入され、正極端子部及び負極端子部近傍の電池要素側面が絶縁材料で被覆された後、外装材 2 が被せられる。電池要素 1 から延出した 1 対のリード 21 は、それぞれ外装材 2、3 の 1 辺部の周縁部 2a、3a 同士の合わせ面を通して

外部に引き出される。その後、減圧（好ましくは真空）雰囲気下で外装材 2、3 の 4 周縁の周縁部 2a、3a 同士が熱圧着、超音波溶着などの手法によって気密に接合され、電池要素 1 が外装材 2、3 内に封入される。その後、絶縁材料 5 は加熱等によって硬化処理に供され、絶縁材料 5 が端子部近傍で完全に固着する。完全に固着する前に外装材は封止されているので、固着時に電池の形状が変化することはほとんどない。

【0040】周縁部 2a、3a 同士が接合されることにより、接合片部 4A、4F、4G が形成される。この接合片部 4A、4F、4G は、電池要素 1 を被包している被包部 4B から外方に張り出している。そこで、この接合片部 4A、4F、4G を被包部 4B に沿うように折曲し、接着材や接着テープ（図示略）等によって被包部 4B の側面に留め付けられる（固定される）。

【0041】上記の絶縁材料 5 としては、合成樹脂が好適であり、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂などが例示されるが、中でもエポキシ樹脂又はアクリル樹脂が硬化時間が短いので好適である。特に、アクリル樹脂は、電池性能に悪影響を及ぼす可能性が低いので最も好ましい。絶縁材料は、未硬化の流動性のある状態で端子部近傍に供給され、硬化によって完全に端子部近傍で固着する。

【0042】図 1 においては、絶縁材料は、正極端子部と負極端子部とのそれぞれ別個に供給されているが、本発明においては、過充電時の安全性をより高めるため、正極端子部から負極端子部に亘る電池要素の側面全体を被覆するのが好ましい。図 1 では、外装材 2、3 が別体となっているが、本発明では、図 5 のように外装材 2、3 が一連一体となっても良い。図 5 では、外装材 3 の一辺と外装材 2 の一辺とが連なり、外装材 2 が外装材 3 に対し屈曲可能に連なる蓋状となっている。この外装材 2、3 が連なる一辺から、收容部 3b の凹部が形成されており、この一辺においては接合片部が形成されていない以外は接合片部と同一の構成のものとなる。

【0043】この図 5 の場合でも、電池要素 1 を收容部 3b に收容した後、電池要素 1 のタブ 4a、4b 付近に絶縁材料を注入する。図 1、5 では、收容部 3b を有した外装材 3 と平板状の外装材 2 とが示されているが、本発明では図 6 のように、それぞれ浅箱状の收容部 6b、7b と、該收容部 6b、7b の 4 周縁から張り出す周縁部 6a、7a とを有した外装材 6、7 によって電池要素 1 を被包してもよい。図 6 では、外装材 6、7 が一連体となっているが、前記図 1 と同様にこれらは別体となってもよい。

【0044】図 1、5、6 の構成においては、電池要素の收容部が予め形成されているため、電池要素をよりコンパクトに收容でき、また收容自体も容易である。上記の説明においては、電池要素を收容部に收容した後、端子部近傍に絶縁材料が注入されているが、この場合、周

縁部の合わせ面や電池要素と外装材との間に絶縁材料が付着・流入して周縁部の接合を阻害したり、設計通りの電池形状にならなかったりすることがある。そこで、電池要素の端子部近傍に絶縁材料を供給した後に電池要素を収容部に収容することによって、上記の問題点を回避することができる。特に、図6の場合は、電池要素を収容後に絶縁材料を供給しても電池要素の略上半分には絶縁材料は供給できないので、この製造方法は好ましい。一方、この方法においては、絶縁材料が供給された状態のハンドリングが容易でない電池要素を運搬し、外装材に配置する必要があるので製造時の取り扱いに注意を要する。この点においては前者の方法が好ましいと言える。

【0045】本発明では、図7のように1枚の平たいシート状の外装材8を中央辺8aに沿って2ツ折り状に折り返して第1片8Aと第2片8Bとの2片を形成し、これら第1片8Aと第2片8Bとの間に電池要素1を介在させ、図8の如く、第1片8Aと第2片8Bの周縁部8b同士を接合して電池要素1を封入してもよい。この場合も、電池要素1のタブ4a、4b付近に絶縁材料を付着させる前又は後に、外装材8の第1片8Aと第2片8Bとを重ね合わせて電池要素1を封入する。また、接合片部は被包部に沿って折曲され留め付けられる。

【0046】このように構成された電池にあつては、接合片部を被包部に沿わせて折曲し、さらに接着剤や接着テープで固定しているため、この場合も過充電の初期における電池要素のふくれを有効に防止でき、また電池の側面の強度、剛性が高い。もちろん、折曲された接合片部が被包部から離反することも防止される。また、電池の側面の強度、剛性が高いので、側面に衝撃を受けた場合でも、活物質に剥れが生じることが防止される。

【0047】また、端子部(タブ4a、4b)近傍に絶縁材料5が充填されているので、過充電の初期における電池要素のふくれを有効に防止でき、さらには短絡が防止される。この端子部近傍の電池要素側面の被覆においては、特に、正極と負極との間にこれらよりも大きいスペーサを設け、このスペーサのはみ出し部同士を相互に固着するのが好ましい。

【0048】即ち、電池要素にあつては、例えば図18に示されるように、スペーサ13が正極11及び負極13から若干はみ出させてはみ出し部13aを形成し、正極11と負極13との短絡を防止している。このはみ出し部13a同士を絶縁材料で固着することにより、電池要素が積層方向に拘束されるため、過充電時であっても電池要素の膨れが防止され、電池の熱暴走が防止される。無論、絶縁材料は、電池要素の側面全体に亘って供給することができ、また好ましい。絶縁材料を注入するには、図17のように外装材3内に絶縁材料注入装置50のノズル51を挿入し、電池要素1の側端面に絶縁材料を注入するのが好ましい。

【0049】この場合、図14、15、16に示すように、タブ4a又は4bを備えた側端面の両隅角部R₁、R₆と、各タブ4a、4bの付け根の両側R₂、R₃、R₄、R₅のように複数箇所に絶縁材料を注入するのが好ましい。注入された絶縁材料は、電池要素側面を毛細管現象等の作用によって正極端子部と負極端子部とを含む一辺全体に浸透する。この注入装置50は、複数(6本)のノズルを備え、絶縁材料を一度に複数注入することができる。

【0050】また、図16の通り、タブ4a、4bの両サイドの付け根部分に絶縁材料を注入する場合、注入点(注入ノズル51の中心)はタブ4a又は4bから2mm以内とされるのが好ましい。このようにタブ4a、4bの両サイドの付け根に絶縁材料を注入した場合、この絶縁材料ははみ出し部13a同士を固着するだけでなく、前記図5の場合と同様に正極端子部及び負極端子部の少なくとも一部が絶縁材料5で覆われた構成も併せて得られる。

【0051】以上の構成にあつては、フィルム状の外装材の貼り合わせによって形成された接合片部を電池要素を被包した被包部に沿って折曲したが、より好ましくは被包部の付け根から折曲する。この場合、接合片部は被包部の付け根で1回だけ折曲してもよく、また複数回折曲してもよい。複数回折曲する場合にあつては、接合片部の先端縁が、該接合片部と被包部との間に介在させるように折曲するのが好ましい。これにより、接合片部の先端縁が外気から隔絶され、先端縁から水分や空気等の侵入を防止できる。

【0052】接合片部を被包部に留め付けるために使用することができる接着剤としては、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、ホットメルト系接着剤または合成ゴム系接着剤等が挙げられるが、硬化時間が短く、且つ、非水系電池の製造の際に用いられる露点の低い環境下においても容易に硬化するホットメルト系接着剤が好ましい。

【0053】過充電時に電池内のガス発生を抑制するには、電極間に荷重がかかるようにするのが好ましいが、この電極間にかかる単位面積当たりの荷重は、正極にコバルト酸リチウムを用いた場合、通常0.2kg/cm²以上、好ましくは0.4kg/cm²以上、さらに好ましくは、0.55kg/cm²以上である。電池要素は、正極及び負極並びにスペーサを有する平板状の単位電池要素を厚さ方向に複数積層してなる平板積層型電池要素とすることができる。以下に単位電池要素の好適な構成について説明する。

【0054】図9は、このリチウム二次電池要素の単位電池要素の好適な一例を示すものである。この単位電池要素は、正極集電体22及び正極活物質層23からなる正極、スペーサ(電解質層)24、並びに、負極活物質層25及び負極集電体26からなる負極を積層したもの

である。リチウムデンドライトの析出を抑制するため、負極は正極よりも大きくされる。また、短絡を防止するため、スペーサ 24 は正極及び負極よりも大きくされる。スペーサを正負極よりも大きくすることによって、前述のように、単位電池要素のスペーサーのはみ出し部相互を固着することができる。この単位電池要素を複数個積層して電池要素とするのであるが、この積層に際しては、正極を上側とし負極を下側とした順姿勢（図 9）の単位電池要素と、これとは逆に正極を下側とし負極を上側とした逆姿勢（図示略）の単位電池要素とを交互に積層する。即ち、積層方向に隣り合う単位電池要素は同極同士を（即ち、正極同士及び負極同士）が対面するように積層される。

【0055】この単位電池要素の正極集電体 22 からは正極タブ 4a が延設され、負極集電体 26 からは負極タブ 4b が延設されている。図 9 のように正極集電体と負極集電体との間に正極活物質層、スペーサ及び負極活物質層を積層した単位電池要素の代わりに、図 10 に示すように、正極集電体 15a 又は負極集電体 15b を芯材としてその両面に正極活物質層 11a 又は負極活物質層 12a を積層してなる正極 11、負極 12 を準備し、この正極 11 と負極 12 とを図 11 の如くスペーサ（電解質層）13 を介して交互に積層して単位電池要素としてもよい。この場合は、1 対の正極 11 と負極 12 との組み合わせ（厳密には正極 11 の集電体 15a の厚み方向の中心から負極 12 の集電体 15b の厚み方向の中心まで）が単位電池要素に相当する。

【0056】電極の平面形状は任意であり、四角形、円形、多角形等にすることができる。図 9、11 の通り、集電体 22、26 又は 15a、15b には、通常、リード結合用のタブ 4a、4b が連設される。電極が四角形であるときは、通常図 3 に示すように電極の一辺のサイド近傍に正極集電体より突出するタブ 4a を形成し、また、負極集電体のタブ 4b は他サイド近傍に形成する。

【0057】複数の単位電池要素を積層するのは、電池の高容量化を図る上で有効であるが、この際、単位電池要素それぞれからのタブ 4a とタブ 4b の夫々は、通常、厚さ方向に結合されて正極と負極の端子部が形成される。その結果、大容量の電池要素 1 を得ることが可能となる。タブ 4a、4b には、図 2 に示すように、薄片状の金属からなるリード 21 が結合される。その結果、リード 21 と電池要素の正極及び負極とが電気的に結合される。タブ 4a 同士、4b 同士の結合及びタブ 4a、4b とリード 21 との結合はスポット溶接等の抵抗溶接、超音波溶着あるいはレーザ溶接によって行うことができる。

【0058】本発明においては、上記正極リードと負極リードの少なくとも一方のリード 21 好ましくは両方のリードとして、焼鈍金属を使用するのが好ましい。その結果、強度のみならず折れ曲げ耐久性に優れた電池とす

ることができる。リードに使用する金属の種類としては、一般的にアルミや銅、ニッケルや SUS などを用いることができる。正極のリードとして好ましい材料はアルミニウムである。また、負極のリードとして好ましい材質は銅である。

【0059】リード 21 の厚さは、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上である。薄すぎると引張強度等リードの機械的強度が不十分になる傾向にある。また、リードの厚さは、通常 $1000\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。厚すぎると折り曲げ耐久性が悪化する傾向にあり、また、ケースによる電池要素の封止が困難になる傾向にある。リードに後述する焼鈍金属を使用することによる利点は、リードの厚さが厚いほど顕著である。

【0060】リードの幅は通常 1mm 以上 20mm 以下、特に 1mm 以上 10mm 以下程度であり、リードの外部への露出長さは通常 1mm 以上 50mm 以下程度である。使用する電池要素は、前記のような平板状の単位電池要素を厚さ方向に積層してなる平板積層型電池であってもよいが、例えば、正極及び負極を電解質層を介して積層した積層体を巻回してなる巻回型電池であってもよい。いずれの場合も、正極と負極との間にはスペーサを介在させ、これを正負極よりも大きくするのが好ましい。いずれの場合においても、電池要素としては、リチウム二次電池を使用する。以下、リチウム二次電池に使用する材料について説明する。

【0061】正極集電体としては、アルミニウム、ニッケル、SUS 等各種の金属を使用することができるが、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。薄ければ薄いほど、体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の観点から好ましいが、あまりに薄いのは強度等の点でハンドリングが困難になりやすい。集電体は、通常、金属箔のような板状や、パンチングメタルのようなメッシュ状であってよい。集電体の表面は、必要に応じて粗面化処理しておくことができる。

【0062】リチウム二次電池の正極に用いことができる活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物として無機化合物でも有機化合物でも使用できる。無機化合物としては Fe、Co、Ni、Mn、等の遷移金属の酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等が挙げられる。具体的には、遷移金属酸化物として MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等を例示でき、リチウムと遷移金属との複合酸化物としてニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等を例示でき、遷移金属硫化物として TiS_2 、FeS 等を例示できる。有機化合物としては、例えばポリア

ニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。また、これらの任意の無機化合物、有機化合物を任意の量混合して正極活物質として用いる方法も好適に使用される。好ましくは、リチウムと遷移金属との複合酸化物、特に、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属酸化物とリチウムとを含有する複合酸化物である。中でも、コバルトとリチウムとを含む複合酸化物やニッケルとリチウムとを含む複合酸化物を使用した際は、過充電時にデンドライトが発生しやすいので、本発明の効果が特に顕著である。正極活物質の粒径は、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上するため、通常 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ である。

【0063】負極集電体としては、銅、ニッケル、SUS等各種の金属を使用することができるが、好ましくは銅である。集電体の厚さは、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。薄ければ薄いほど、体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の観点から好ましいが、あまりに薄いのは強度等の点でハンドリングが困難になりやすい。集電体は、通常の金属箔のような板状や、パンチングメタルのようなメッシュ状であってよい。集電体の表面は、必要に応じて粗面化処理しておくことができる。

【0064】負極に使用できる活物質としては、リチウム金属の外、リチウムを吸蔵放出可能な各種の化合物を使用することができる。具体的には、リチウム金属；リチウム-アルミニウム合金、リチウム-ビスマス-カドミウム合金、リチウム-スズ-カドミウム合金等のリチウム合金；グラファイト、コークス等の炭素材料等を挙げることができる。また、珪素、スズ、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸鉛を使用することもできる。リチウム金属やリチウム合金を用いると、充電の際にデンドライトが生成しやすく特に過充電時の安全性が低下する傾向にあるため、グラファイトやコークス等の炭素材料が好ましい。負極活物質の粒径は、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上するため、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0065】活物質層は、通常上記活物質の外、バインダーを含有する。使用するバインダーとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等が望まれる。バインダーとしてはシリケート、ガラスのような無機化合物や、主として高分子からなる各種の樹脂が使用できる。樹脂としては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリー１、１-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポ

リ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の分子量は、好ましくは $10000\sim 3000000$ 、さらに好ましくは $100000\sim 1000000$ である。低すぎると活物質層の強度が低下し、高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になる傾向にある。

【0066】活物質100部に対するバインダーの配合量としては、好ましくは0.1-30部、さらに好ましくは1-20部である。バインダーの量が少なすぎると電極の強度が低下することがあり、多すぎるとイオン伝導度が低下する傾向にある。活物質層中には必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する粉体、充填材などを含有していても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。炭素粉末導電性物質のDBP吸油量は $120\text{cc}/100\text{g}$ 以上が好ましく、特に $150\text{cc}/100\text{g}$ 以上が電解液を保持するという理由から好ましい。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0067】電極は、活物質層を構成する材料を含有する塗料を集電体上に塗布・乾燥することによって製造することができる。また、その後、活物質層を圧密処理に供することもできる。塗料の組成や、乾燥条件、圧密条件等を制御することによって、活物質層におけるバインダーの体積分率を制御することができる。必要に応じて、活物質層と集電体との間の接着性を向上させるため、これらの間にアンダーコートプライマ層を設けることができる。

【0068】アンダーコートプライマ層を用いる場合、その組成としてはカーボンブラック、グラファイト、金属粉体などの導電性粒子を添加した樹脂や、導電性の有機共役系樹脂を例示できる。好ましくは導電性粒子に、活物質としても機能しうるカーボンブラック、グラファイトを使用するとよい。また樹脂としても、活物質として機能しうるポリアニリン、ポリピロール、ポリ

アセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物などを用いると、容量を減少させないため好ましい。導電性粒子を添加した樹脂を主成分とする組成の場合、導電性粒子に対する樹脂の割合は、1-300重量%とすることが好ましい。低すぎると塗膜強度が低下して、電池使用时、工程上での剥離などが生じ好ましくない。高すぎると伝導度が低下して電池特性が低下する。特に好ましくは、5-100重量%の範囲とすることが好ましい。アンダーコートプライマー層の膜厚は、通常0.05-10 μ m、好ましくは0.1-1 μ mである。薄すぎると塗布が困難になり均一性が確保できなくなる。厚すぎると電池の体積容量を損なう。

【0069】正極、負極内には通常イオン移動相が形成される。電極中におけるイオン移動相の占める割合は、高い方がイオン移動が容易になり、レート特性上は好ましい一方で低い方が容量的には高くなる。好ましくは10-50体積%である。イオン移動相の材料としては、後述する電解質層中の電解質と同様のものが使用できる。正極活物質層及び負極活物質層の膜厚は容量的には厚い方が、レート上は薄い方が好ましい。膜厚は通常20 μ m以上、好ましくは、30 μ m以上、さらに好ましくは50 μ m以上、最も好ましくは80 μ m以上である。正極及び負極膜厚は、通常200 μ m以下、好ましくは150 μ m以下である。

【0070】正極と負極との間の電解質層には、電解質が存在する。電解質は、通常イオン移動相として電極中にも存在する。リチウム二次電池に使用される電解質は、通常支持電解質であるリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を有する。非水系溶媒としては、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、 γ -ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。中でも、沸点が150 $^{\circ}$ C以上、特に200 $^{\circ}$ C以上の高沸点溶媒を使用するのが好ましい。このような高沸点溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。中でも高沸点溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンを使用するのが好ましい。

【0071】以上の非水系溶媒は、複数種を併用することができる。前記高沸点溶媒を使用する場合、使用する非水系溶媒に対する前記高沸点溶媒の割合は、好ましくは60体積%以上、さらに好ましくは70体積%以上、さらに好ましくは80体積%以上、最も好ましくは90体積%以上とする。また、複数の溶媒を併用する場合の

非水系溶媒全体としての沸点を200 $^{\circ}$ C以上とするのが好ましい。高沸点溶媒を使用することによって、リチウム二次電池要素を形状可変性ケースに収納しても、高温下等での電池の形状変化(変形)を抑制することができる。なお、「沸点X $^{\circ}$ C以上」とは、圧力1atmのもとで室温からX $^{\circ}$ Cまで加熱しても蒸気圧が1atmを越えないことを意味する。即ち、圧力1atmのもとで室温から200 $^{\circ}$ Cまで加熱した場合、常に蒸気圧が1atm以下であることを意味する。

【0072】なお、非水系溶媒は、粘度が1mPa \cdot s以上であることが好ましい。電解質に使用する支持電解質であるリチウム塩としては、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CF₂等を挙げることができる。これらのうちでは特にLiPF₆及びLiClO₄が好適である。LiPF₆は、電池性能上最も好ましい一方で分解しやすい化合物であり、その結果過充電時にガスが発生しやすい化合物なので、本発明の効果が特に大きい。これら支持電解質の電解液における含有量は、通常0.5-2.5mol/lである。

【0073】電解質は、非流動性を有するものが好ましい。その結果、電池要素を形状可変性を有するケースに収納しても、電解液の液漏れ等が有効に防止できる。このような非流動性電解質としては、具体的には、完全固体型の電解質の外、ポリマーにより前記電解液を保持した、いわゆるポリマー電解質が挙げられる。ポリマー電解質は、通常上記非水電解液をポリマーによって保持することによってゲル状を呈する。ポリマーの電解液に対する濃度は、使用するポリマーの分子量にもよるが、通常0.1-30重量%である。濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じることがある。また濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下する傾向にある。電解質を保持するポリマーとしては、アルキレンオキシドユニットを有するアルキレンオキシド系高分子や、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等、上記機能を有する各種のポリマーを挙げることができる。

【0074】非流動性電解質を形成する方法としては、あらかじめポリマーを電解液に溶解させた電解質塗料を非流動化処理する方法や、電解液に重合性ゲル化剤を含有させた電解質塗料を架橋反応させる方法など必要に応じた材料・製法を採用することができる。非流動性電解質の形成を、電解液に重合性ゲル化剤を含有させた塗料を架橋反応させる方法で行う場合には、紫外線硬化や熱硬化などの重合処理を施すことによって高分子を形成するモノマーを重合性ゲル化剤として電解液に添加するこ

とにより塗料を調製する。

【0075】重合性ゲル化剤としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有するものが挙げられる。具体的には、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンアルコキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンアルコキシレートテトラアクリレートなどが例示できる、これらは複数種を併用することができる。これらの中で特に好ましくはエチレンオキシド基を複数含有するジアクリレート、トリアクリレートである。電解液中における重合性ゲル化剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは1重量%以上である。含有量が低いと高分子の形成効率が低下し、電解液を非流動化しにくくなる。他方、あまりに多すぎると未反応モノマーの残留や電解質塗料としての操作性が悪くなるので、通常30重量%以下とする。

【0076】非流動性電解質を、あらかじめポリマーを含有した電解質塗料を非流動化する方法においては、ポリマーとして、高温で電解液に溶解し、常温でゲル状電解質を形成する高分子を使用するのが好ましい。即ち、高温で電解液に溶解したポリマーを常温にすることによってゲル状電解質とする。高温時の温度としては通常50～200℃、好ましくは100～160℃である。あまりにも低温で溶解するようであると、非流動化電解質の安定性が低下する。溶解温度が高すぎると、電解液成分、ポリマー等の分解を引き起こすことがあり得る。非流動化の方法としては、電解液を室温で放置することが好ましいが、強制冷却することもできる。使用できるポリマーとしては、例えば、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタ

クリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー等が挙げられる。これらの中、好ましくはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、あるいはそれらの変性体を使用する。上記のポリマーの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等を使用することもできる。これらのポリマーの重量平均分子量は、好ましくは10,000～5,000,000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなり、他方、あまり分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。

【0077】電解質中には、必要に応じて、電池の性能向上のために各種の添加剤を添加することができる。このような機能を発現させる添加剤としては、特に限定はされないが、トリフルオロプロピレンカーボネート、1，6-ジオキサスピロ〔4，4〕ノナン-2，7-ジオン、1，2-クラウン-4-エーテル、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、無水コハク酸などが挙げられる。

【0078】前述のように電池中に過充電防止剤を含有させておくことができるが、これら過充電防止剤は、通常電解質中に存在する。電解質層は、通常、多孔性シートからなるスペーサ中に電解質を含浸させてなる。電解質層の厚みは、通常1～200μm、好ましくは、5～100μmである。

【0079】多孔性シートとしては、具体的には厚さ通常1μm以上、好ましくは5μm以上、また通常200μm以下、好ましくは100μm以下、さらに好ましくは50μm以下のものが使用される。空隙率は、通常10～95%、好ましくは30～85%程度である。多孔性シートの材料としては、ポリオレフィン又は水素原子の一部もしくは全部がフッ素置換されたポリオレフィンを使用することができる。具体的には、ポリオレフィン等の合成樹脂を用いて形成した微多孔性膜、不織布、織布等を用いることができる。また、粉体とバインダーとからなる薄膜を使用することができる。

【0080】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更し実施することができる。なお組成中の部は、重量部を示す。

正極製造例1

コバルト酸リチウム 90 部、アセチレンブラック 5 部、ポリフッ化ビニリデン 5 部及び N-メチル-2-ピロリドン 80 部を混練機により 2 時間混練し正極塗料 1 とした。

【0081】次に、正極塗料 1 を 20 μm 厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる活物質層を形成させた。ついで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、切断し、正極 1 とした。

正極製造例 2

コバルト酸リチウム 90 部の代わりに、コバルト酸リチウム 45 部及びニッケル酸リチウム 45 部を使用した正極塗料 2 を用いたこと以外、正極製造例 1 と同様にして、正極 2 を得た。

負極製造例

グラファイト（粒径 15 μm ）90 部、ポリフッ化ビニリデン 10 部及び N-メチル-2-ピロリドン 100 部を、混練機により 2 時間混練し負極塗料 1 とした。

【0082】次に、負極塗料 1 を 20 μm 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる活物質層を形成させた。ついで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、切断し、負極 1 とした。

電解質塗料作成例 1

1 M 濃度の LiPF_6 を含有する、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びフェニルエーテルの混合液（体積比率；エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：フェニルエーテル＝7.3：7.3：1）92.5 部、テトラエチレングルコールジアクリレート 4.4 部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート 2.2 部、重合開始剤 2 部及び添加剤（無水コハク酸）9 部を混合攪拌溶解し、電解質塗料 1 とした。

電解質塗料作成例 2

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びフェニルエーテルの混合比を、体積比で 6.2：6.2：1 としたこと以外電解質塗料製造例 1 と同様にして、電解質塗料 2 とした。

実施例 1

正極 1、負極 1 に電解質塗料 1 を塗布し、別に電解質塗料 1 に浸したポリエチレン製多孔質フィルムを間に挟んで積層した後、90℃で 10 分加熱することにより電解質を非流動化して、図 9 に示すような、正極、負極、及び非流動化性電解質を有する平板状の単位電池要素を作成した。

【0083】得られた単位電池要素を積層後、正極同士ならびに負極同士の端子部を束ね、それぞれの端子部に電流を取り出すリードを接続した。その後、アルミニウム層の両面に樹脂層を有する厚さ約 100 μm のラミネ

ートフィルムを対向成形した図 5 のような外装材に收容後、テトラエチレングルコールジアクリレート 13.3 部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート 6.7 部、重合開始剤 1 部からなる絶縁材料を、図 14～図 17 のように正極端子部及び負極端子部付近に適量注入して、正極端子部から負極端子部に亘る電池要素側面全体を被覆した。ラミネートフィルムを真空シールで封入後、リードを取り出した辺を除く接合片部を被包部に沿うように折曲した。その後、電池を 90℃で 3 分間加熱して、絶縁材料による端子部の固着を行った。折曲された接合片部は外装材被包部側面に市販のエポキシ系接着剤で接着して平板状電池 A を作成した。このように作成した電池の電池容量は 650 mAh であった。

【0084】平板状電池 A に対して過充電試験を行なった。即ち、0.65 A の定電流で、公称使用電圧間の充放電を 3 サイクル行った。放電状態の電池の厚みは 3.9 mm（電池要素の総厚みは 3.7 mm）であった。次に上限電圧を 10 V に設定し、電池を 3 V 状態から 1.8 C（1.17 A）の定電流で 200 分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは 5.9 mm（電池要素の総厚み 5.7 mm）であった。また、過充電時のガスの漏洩は全く観測されず、電池表面の最高温度は 108℃であった。このような電池は、過充電後に電池に圧力を加えても外装材の破れによるガスの漏洩は観測されなかった。

【0085】続いて、平板状電池 A を用いて、上限電圧を 10 V に設定し、電池を放電状態から 1.95 A の定電流で 120 分間或いは 3 A の定電流で 80 分間充電し続けた結果、電池表面の最高温度はそれぞれ、136℃、165℃となり、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、上記の電池は高電流下での過充電に耐える安全性の高い電池であることが判った。

実施例 2

電解質塗料 1 の代わりに電解質塗料 2 を用いた以外は実施例 1 の平板状電池 A の製造と同様の方法で平板状電池 B を作成した。このように作成した電池の電池容量は 650 mAh であった。

【0086】平板状電池 B を、0.65 A の定電流で、使用電圧間の充放電を 3 サイクル行った。放電状態の電池の厚みは 3.7 mm（電池要素の総厚みは 3.5 mm）であった。次に上限電圧を 10 V に設定し、電池を 3 V 状態から 1.8 C（1.17 A）の定電流で 200 分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは 6.4 mm（電池要素の総厚みは 5.9 mm）であった。また、過充電時のガスの漏洩は全く観測されず、電池表面の最高温度は 107℃であった。このような電池は、過充電後に電池に圧力を加えても外装材の破れによるガスの漏洩は観測されなかった。

【0087】続いて、平板状電池 B を用いて、上限電圧を 10 V に設定し、電池を放電状態から 1.95 A の定

電流で120分間或いは3Aの定電流で80分間充電し続けた結果、電池表面の最高温度はそれぞれ、117℃、130℃であり、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、上記の電池Bは高電流下での過充電に耐えうる安全性の高い電池であることが判った。

実施例3

正極1の代わりに正極2を用いたこと以外は実施例1と同様にして平板状電池Cを作成した。このように作成した電池の電池容量は700mAhであった。

【0088】平板状電池Bを、0.7Aの定電流で、使用電圧間の充放電を3サイクル行った。放電状態の電池の厚みは3.90mm（電池要素の総厚みは3.7mm）であった。次に上限電圧を10Vに設定し、電池を3V状態から1.8C（1.26A）の定電流で200分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは6.9mm（電池要素の総厚みは6.4mm）であった。また、過充電時のガスの漏洩は全く観測されず、電池表面の最高温度は117℃であった。このような電池は、過充電後に電池に圧力を加えても外装材の破れによるガスの漏洩は観測されなかった。

実施例4

シール部（接合片部）の折曲のみで被包部への固着を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして平板状電池Dを作成した。このように作成した電池の電池容量は700mAhであった。

【0089】平板状電池Dを、0.7Aの定電流で、使用電圧間の充放電を3サイクル行った。放電状態の電池の厚みは3.9mm（電池要素の総厚みは3.7mm）であった。次に上限電圧を10Vに設定し、電池を3V状態から1.8C（1.26A）の定電流で200分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは7.3mm（電池要素の総厚みは6.8mm）であった。また、過充電時のガスの漏洩は全く観測されず、電池表面の最高温度は123℃であった。このような電池は、過充電後に電池に圧力を加えても外装材の破れによるガスの漏洩は観測されなかった。

比較例1

端子部の固着及びシール部の被包部への接着を行わなかったこと以外実施例1と同様にして平板状電池Eを作成した。このように作成した電池の電池容量は650mAhであった。

【0090】得られた平板状電池Eを、0.65Aの定電流で、公称使用電圧間の充放電を3サイクル行った。放電状態の電池の厚みは3.9mm（電池要素の総厚みは3.7mm）であった。次に上限電圧を10Vに設定し、電池を3V状態から1.8C（1.17A）の定電流で200分間充電し続けた結果、過充電中に電池は膨れ、72分後に発煙し、過充電時のガスの漏洩が観測された。その際の、電池表面の最高温度は140℃であった。

【0091】また、平板状電池Eを用いて、上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から1.95Aの定電流で充電し続けた結果、38分後に電池は発火した。

比較例2

電解質塗料1の代わりに電解質塗料2を用いた以外は比較例1と同様にして平板状電池Fを作成した。このように作成した電池の電池容量は650mAhであった。

【0092】得られた平板状電池Fを、0.65Aの定電流で、使用電圧間の充放電を3サイクル行った。放電状態の電池の厚みは3.9mm（電池要素の総厚みは3.7mm）であった。次に上限電圧を10Vに設定し、電池を3V状態から1.8C（1.26A）の定電流で200分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは17.1mm（電池要素の総厚みは6.3mm）であった。また、電池表面の最高温度は92℃であり、過充電時のガスの漏洩は観測されなかったが、このような電池は、過充電後の電池を手で押しつぶすと外装材が破れガスの漏洩が観測された。

比較例3

正極1の代わりに正極2を用いた以外は比較例1と同様にして平板状電池Gを作成した。このように作成した電池の電池容量は700mAhであった。

【0093】得られた平板状電池Gを、0.70Aの定電流で、使用電圧間の充放電を3サイクル行った。放電状態の電池の厚みは3.8mm（電池要素の総厚みは3.6mm）であった。次に上限電圧を10Vに設定し、電池を3V状態から1.8C（1.26A）の定電流で200分間充電し続けた結果、過充電後の電池の厚みは15.0mm（電池要素の総厚みは6.5mm）であった。また、電池表面の最高温度は115℃であり、過充電時のガスの漏洩は観測されなかったが、このような電池は、過充電後の電池を手で押しつぶすと外装材が破れガスの漏洩が観測された。

【0094】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム二次電池の、特に過充電時の安全性にかかわる固有の問題を解明し、過充電時の電池の膨れを抑制することにより、過充電時の使用機器の損傷ならびに発生ガスによる使用機器の腐食や有機ガス等の有毒ガスの漏洩を防止すると共に電池の安全性を向上させたリチウム二次電池を提供することができる。従って、本質安全機能を有するリチウム二次電池が実現し、他の過充電対策を施さなくても安全なリチウム二次電池とすることができる。また、他の過充電対策と併用することによってより安全なリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る電池の分解斜視図である。

【図2】実施の形態に係る電池の要部の断面図である。

【図3】実施の形態に係る電池の電池要素を示す斜視図である。

25

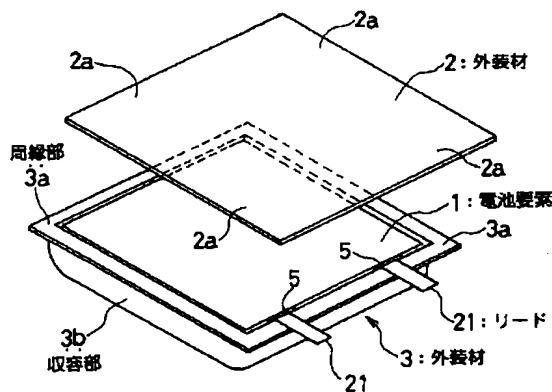
- 【図 4】実施の形態に係る電池の斜視図である。
- 【図 5】別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。
- 【図 6】さらに別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。
- 【図 7】さらに異なる実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。
- 【図 8】図 7 の実施の製作途中の平面図である。
- 【図 9】単位電池要素の模式的な断面図である。
- 【図 10】正極又は負極の模式的な断面図である。
- 【図 11】電池要素の模式的な断面図である。
- 【図 12】(A), (B) 図はそれぞれ外装材を構成する複合材の一例を示す縦断面図である。
- 【図 13】外装材を構成する複合材の他の例を示す縦断面図である。
- 【図 14】別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。
- 【図 15】図 14 の状態を模式的に示す平面図である。
- 【図 16】図 15 の要部の拡大図である。
- 【図 17】絶縁材料の注入状態を示す断面図である。
- 【図 18】電池要素のタブ部分の拡大断面図である。
- 【符号の説明】

1 電池要素

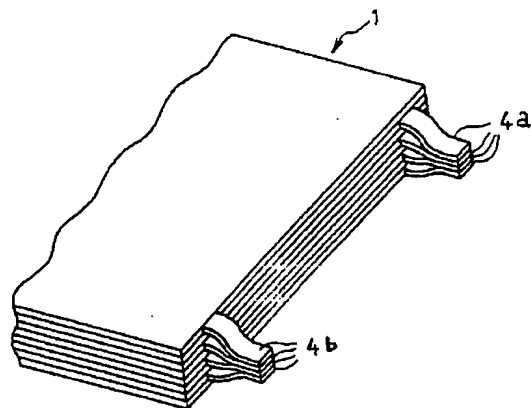
26

- 2、3、6、7、8 外装材
- 4 a、4 b タブ
- 4 A、4 F 接合片部
- 4 B、4 G 被包部
- 5 絶縁材料
- 11 正極
- 11 a 正極活物質
- 12 負極
- 12 b 負極活物質
- 10 13 非流動性電解質層
- 15 a 正極集電体
- 15 b 負極集電体
- 21 リード
- 22 正極集電体
- 23 正極活物質
- 24 スペース（電解質層）
- 25 負極活物質
- 26 負極集電体
- 40 金属層
- 20 41、42 合成樹脂層
- 43 接着剤層
- 50 注入装置
- 51 ノズル

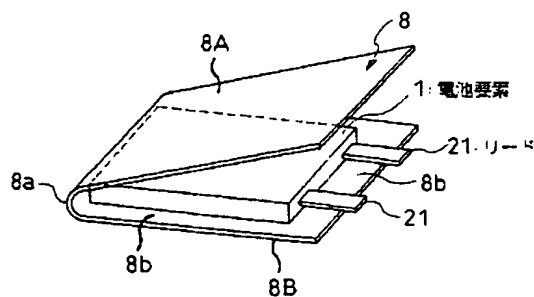
【図 1】



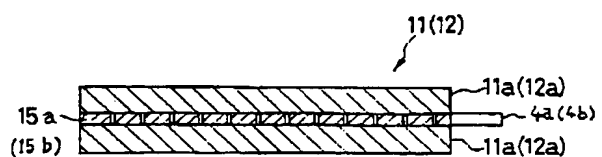
【図 3】



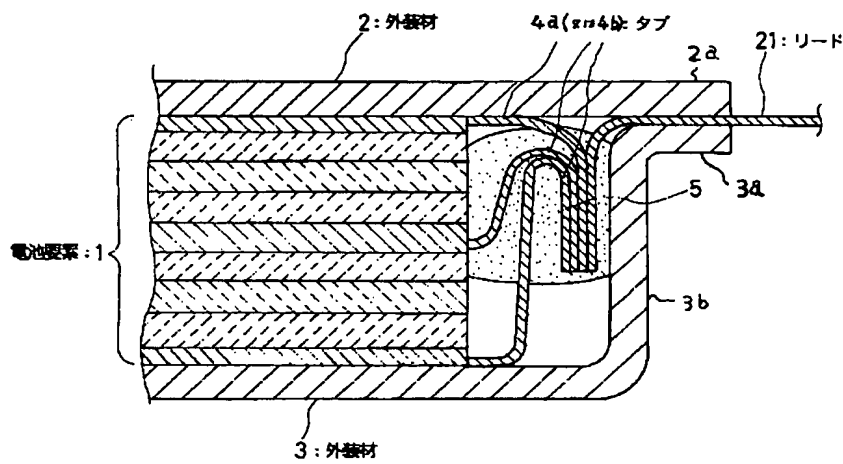
【図 7】



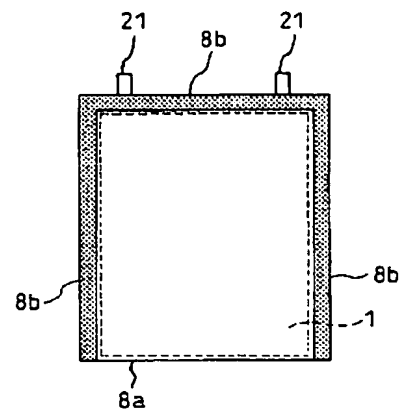
【図 10】



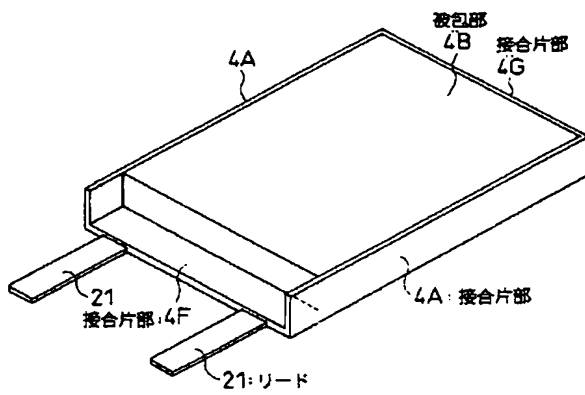
【図 2】



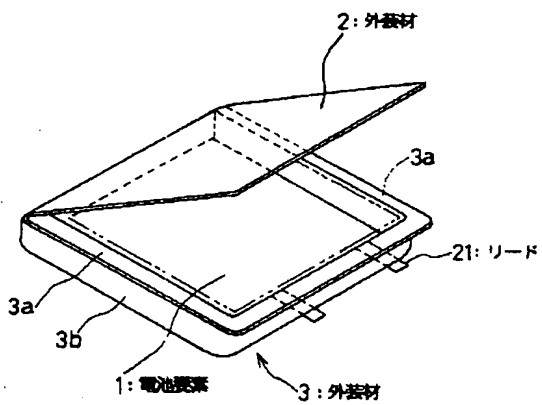
【図 8】



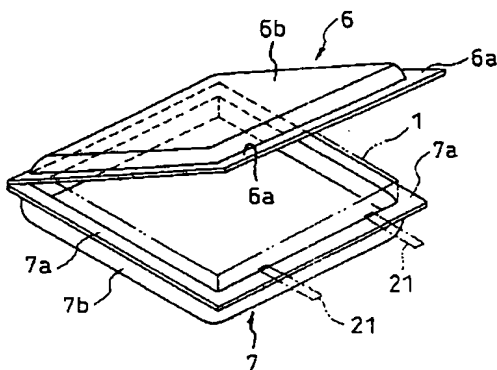
【図 4】



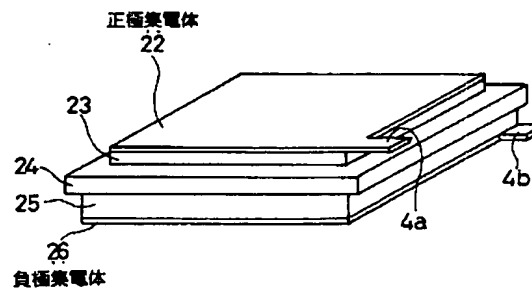
【図 5】



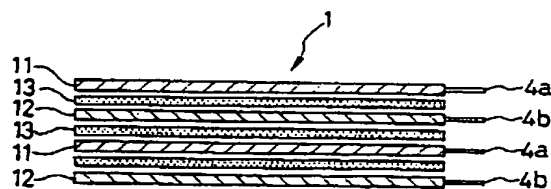
【図 6】



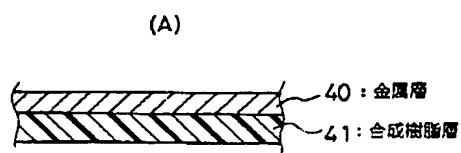
【図 9】



【図 11】



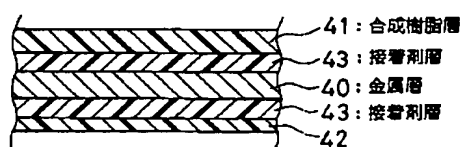
【図 12】



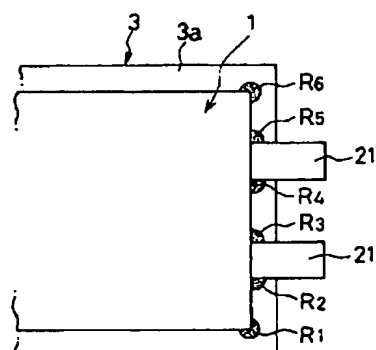
(B)



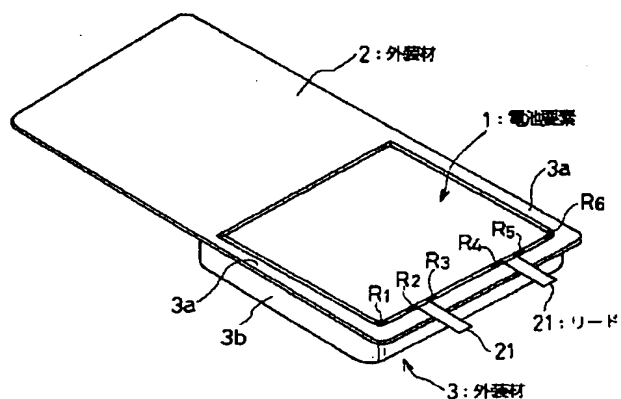
【図 13】



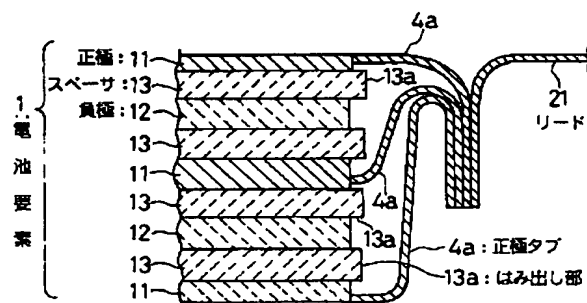
【図 15】



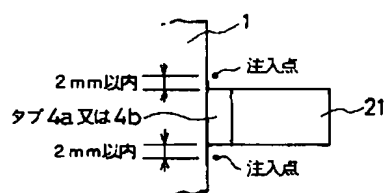
【図 14】



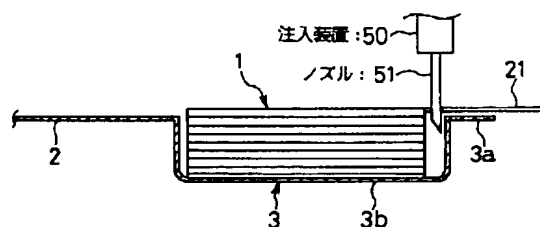
【図 18】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 喜一
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者 川井 友博
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 5H011 AA01 AA13 AA17 CC02 CC06
CC10 DD06 DD13 DD21 KK01
5H029 AJ11 AJ12 AJ13 AJ15 AK03
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ04 BJ12 BJ27 CJ00
CJ03 CJ05 CJ06 CJ23 DJ02
DJ03 EJ01 EJ12 HJ04 HJ12
HJ17 HJ18 HJ19
5H030 AA06 AS20 FF41 FF51